Untersuchungen mit dem Quarzmanometer, die Dissoziation der gasförmigen Essigsäure und des Phosphorpentachlorids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

Von

Carl Holland

aus Ratingen bei Düsseldorf.

Tag der Promotion: 12. August 1911.

327

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**

Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0058

Inhalt.

	Seite
1. Einleitung	7
2. Die benutzte Apparatur	10
3. Der Deaconprozeß	17
4. Die Dissociation der Essigsäure und des Phosphorpentachlorids	20
5. Gleichgewichtsberechnung und Tabellen	25
6. Zusammenfassung	31

Die physikalischen Methoden der Gleichgewichtsmessung verdienen den chemischen gegenüber den Vorzug, daß sie nicht bei der Untersuchung die Reaktionskomponenten zu trennen brauchen, wodurch kleine Verschiebungen der Gleichgewichtslage möglich werden. Aus diesem Grunde war es ratsam, die seit einigen Jahren gemachten Erfahrungen mit dem Ladenburg-Lehmann-Manometer zur Ermittelung der Gleichgewichte gasförmiger Sistem weiter auszubilden und anzuwenden. Diese Aufgabe empfahl sich um so mehr, als gerade dieses Gebiet jene klassischen Reaktionen der gasförmigen Dissoziation, welche die Allgemeingültigkeit der Avogadroschen Regel darlegten, enthielt; außerdem die vielen technisch wichtigen Gasreaktionen. Das Gebiet wurde jedoch dadurch eingeschränkt, daß die Methode nur bei solchen Reaktionen Anwendung finden kann, die mit einer Aenderung der Molekülzahl verknüpft sind, da das Gleichgewicht aus der Abweichung von den gewöhnlichen Gasgesetzen berechnet wird. Die Methode hat qualitativen und quantitativen Charakter; die Daten ermittelten nicht nur die Gleichgewichtslage, sondern gaben vorweg an, wo die Reaktion einsetzt und welche Richtung sie nimmt. Besonders war es Bodenstein, der diese Untersuchungen in umfassendem Maßstabe zuerst ausführte und die Methode weitgehend ausbildete[1].

1. Bodenstein, Eine bequeme Methode von Dampfdichtemessungen. Zeitschrift für physikalische Chemie 1910, Band 69.

Der experimentelle Teil bestand im wesentlichen in Gasdruckmessungen mittelst des Ladenburg-Lehmann-Manometers, dessen Eigenschaften daher für die Untersuchungsmethode ausschlaggebend sind. Dieses Manometer war nach der Idee einer Bourdonschen Spirale ursprünglich aus Glas, später aus Quarz hergestellt. In seiner Verwendbarkeit und Zuverlässigkeit war es bereits von Forbes[1], Bodenstein[1], Pier[2] und Horack[3] eingehend untersucht worden und man erwartete in diesem Instrument ein Hülfsmittel beim Studium solcher Gasreaktionen, wo Quecksilber- und Metallmanometer wegen ihrer Angreifbarkeit unbrauchbar waren. Folgende Zahlen, die Vorversuchen zu nachfolgender Arbeit entnommen sind, lassen bei einer mehrfach wiederholten Eichung eines Glas- und eines Quarzmanometers die Vorzüge des letzteren sehr deutlich hervortreten. Infolge der einheitlichen Zusammensetzung des Quarz leidet das Quarzmanometer kaum unter elastischen Nachwirkungen, die beim Glasmanometer so stark auftreten, daß es für Präzisionsmessungen, wie sie für Bestimmungen von chemischen Gleichgewichten gefordert werden, unbrauchbar wird. Ebenso zeigen die Zahlen, daß das Quarzmanometer einen regelmäßigen Gang hat. Die Veränderungen des Quarzmanometers nach zwanzig Messungen blieben in der Grenze der Beobachtungsfehler.

Diese Zahlen sind durch Vergleich mit einem nebengeschalteten Quecksilbermanometer erhalten und in abso-

---

2. Pier, Spezifische Wärme und Dissociationsverhältniss von Chlor. Zeitschrift für physikalische Chemie 1908, Band 62.

3. Franz Horak, Dissertation. Die Dissociation des Kohlenoxychlorids.

Eichung eines Quarzmanometers			Eichung eines Glasmanometers		
mm L. M.	mm Hg. M.	$\frac{\Delta . L . M}{\Delta . HgM}$	mm L. M.	mm Hg	$\frac{\Delta . L . M}{\Delta . Hg . M}$
5	105		305,0	120	
71,8	162	1,172	359,1	192	0,752
150,6	230	1,160	418,0	270	0,755
237,7	305	1,160	470,9	355	0,740
334,0	387	1,175	529,1	420	0,742
419,9	460	1,178	593,7	505	0,760
491,2	529	1,179	681,3	618	0,775
593,0	616	1,182	793,0	762	0,776
689,3	698	1,175	887,7	890	0,740
763,5	761	1,178	906,3	915	0,744
918,3	892	1,182	991,8	1017	0,740
1010,3	970	1,180	1119,1	1200	0,750
1120,5	1063	1,185	1185,4	1287	0,762
1164,3	1100	1,185!	1282,7	1315	0,760
1331,6	1242	1,185	1428,1	1505	0,765
1412,4	1310	1,188			
1525,1	1405	1,186			
1620,3	1486	1,190			
1711,8	1562	1,188			
1805,0	1640	1,195			
	Mittel	1,180		Mittel	0,764

luten mm.Hg ausgedrückt. Die Ausschläge des Ladenburg-Lehmann-Manometers wurden mittelst einer Spiegelübertragung an einer kreisförmig gebogenen Skala durch ein Fernrohr beobachtet. Nachdem mit jedem der untersuchten Manometer die Eichung sechs mal wiederholt worden war, hatte sich der mittlere Quotient von $\frac{\Delta L . M}{\Delta HgM}$ beim Quarzmanometer von 1,180 auf 1,182 verändert, während derselbe beim Glasmanometer von 0,754 bis 0,763 gewachsen war.

Nach Untersuchungen von Bodenstein[1] hält das gewöhn-

liche Quarzmanometer ohne Schaden Temperaturschwankungen bis zu 300° aus, der thermische Einfluß äußert sich in diesem Gebiet sehr regelmäßig. Da bei nachfolgenden Messungen das Manometer immer auf konstanter Temperatur gehalten wurde, so brauchte dieser Umstand nicht berücksichtigt zu werden.

Bei der großen Schwierigkeit in der Bearbeitung von Quarz forderte die Herstellung von Quarzmanometern sehr große Geschicklichkeit vom Quarzglasbläser; es war daher die Brauchbarkeit der einzelnen Exemplare sehr vom Glück des Augenblicks abhängig. Wiederholt konnte dabei beobachtet werden, daß die Stärke der Krümmung der Spirale die Empfindlichkeit nicht so erheblich beeinflußte wie Wanddicke und Breite. Zwei Manometer mit zwei und drei ineinander gelegten Kreisen erwiesen sich gegen Erwartung unempfindlich und unbrauchbar. Bei vorliegender Arbeit wurden ausschließlich Manometer benutzt, deren Spirale zu einem vollen Kreise aufgewunden war und die eine Zeigernadel von 20—25 cm besaßen. Mittelst der in der Diss. von Fr. Horack beschriebenen Spiegelübertragung wurde dabei in zwei Fällen eine Empfindlichkeit erreicht, welche das Quecksilbermanometer um das 2- bis 2,3fache übertraf.

Solche Manometer konnten meist ohne Gefahr langsamen Druckschwankungen bis zu drei Atm. ausgesetzt werden; dieselben zersprangen wiederholt bei einem plötzlichen Druckgefälle von 500—600 mmHg. Die benutzten Manometer wurden von der Firma Dr. Rob. Muenke in Berlin geliefert. Das Manometer war mittelst möglichst enger Kapillaren an einem zirka 250 ccm großen Reaktionsgefäß angesetzt. Letzteres wurde so in einem gewöhnlichen elek-

trischen Ofen angebracht, daß sich das Manometer außerhalb des Ofens befand und mit Schrauben und Holzklötzen an der Wand befestigt werden konnte. In der Verlängerung des Manometers war ein kapillares T-Stück mit drei oder vier Hähnen aufgesetzt, wodurch die Beschickung des Apparates mit den Untersuchungsgasen ermöglicht wurde. Die Reaktionsbirne enthielt zum Einlegen eines Thermometers eine konzentrisch eingeblasene Düse. Außerdem war an dem Teil des Apparates, wo derselbe an der Wand befestigt war, ein Glasstab, später ein Quarzstab zur Aufhängung der Spiegelübertragung angeschmolzen. Wichtig war es, auf diese Weise die Spiegelübertragung unmittelbar mit dem Apparat zu verbinden. Eventuelle Erschütterungen im Raum änderten jetzt nicht mehr seine Empfindlichkeit, sondern verschoben höchstens seinen Nullpunkt. Auf diese Weise bekam der Apparat einerseits durch die Schraubenbefestigung andererseits durch den fest montierten Ofen seine für seine Brauchbarkeit wichtige, genau definierte Lage.

Der Ofen konnte mit einem Strom von 5 Amp. innerhalb 1,2 Std. auf eine Temperatur von 780°—800° geheizt werden, jedoch erfolgte die Wärmeübertragung durch die Reaktionsbirne immer 12—15 Minuten später, so daß unbedingt Vorrichtungen getroffen werden mußten, um den Ofen längere Zeit auf konstanter Temperatur zu halten. Um Ausstrahlung von dem Ofenrohre zu verhindern, wurden seine freien Enden mit Asbest dicht zugestopft. Die unberechenbaren Stromstöße der elektrischen Stromquelle wurden durch Regulier- und Eisenlampenwiderstände aufgehoben. Diese Einrichtung zusammen mit parallel geschalteten Widerständen ermöglichten es bei dauernder Regulierung die

Temperatur bis zu 500° auf 1° bis 1,2° konstant zu halten. Bei noch höherer Temperatur genügte diese Einrichtung nicht mehr und es kamen bei 700° trotz sorgfältiger Beobachtung Temperaturschwankungen bis zu 6° vor. Diese Unregelmäßigkeiten ließen sich teilweise auf Fehler am Ofen zurückführen. Da bei den angestellten Versuchen die höheren Temperaturgebiete nicht benutzt wurden, so genügte die Einrichtung zu vorliegendem Zweck.

Der ganze Apparat mußte in allen Fällen bei den Versuchen über dem Siedepunkt der einzelnen Komponenten der Gasreaktion erwärmt bleiben. Die aus dem Ofen herausragenden Teile mußten deshalb bei der Essigsäure auf mindestens 112°, bei dem Wasser auf mindestens 100° und bei dem Phosphorpentachlorid auf mindestens 150° erhitzt werden, damit sich diese Komponenten nicht in den kälteren Teilen kondensieren konnten. Dementsprechend wurden die Kapillaren derart mit Heizdraht bewickelt, daß sie durch Stromregulierung auf 100—150° erwärmt werden konnten. Der nicht unbeträchtliche schädliche Raum, der dadurch für den Apparat entstand, wurde durch Versuche mit trockener Luft ermittelt, wobei die Anlage als Lufthermometer benutzt wurde.

Folgende Zahlen lassen die Größe des schädlichen Raumes erkennen:

Druck beobachtet ausgedrückt in mm Hg.	Druck berechnet	abs. Temp.	Der durch den schädlichen Raum verursachte Fehler
478,2	478,2	290,5°	0
597,8	606,0	371,0°	1,35%
834,0	848,4	514,5°	1,68%
1300,2	1327,5	763,0°	2,06%
1581,8	1619,8	984,0°	2,38%

Wenn auch diese Vorversuche zeitraubend waren und oft wiederholt werden mußten, so war es doch bei der an und für sich schon leichten Zerbrechlichkeit des Quarzapparates nicht angeraten, denselben durch die Bodensteinsche Form, bei der zwar der schädliche Raum herausfällt, noch komplizierter zu machen.

Bei den Versuchen mit der Essigsäure wurde das Manometer in einem Paraffinölbade erhitzt. Um eine Beeinflussung des Manometerganges durch die bei Erwärmungen auftretenden Bewegungen in der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde anfangs das Bad mit Drahtnetzen durchquert, um auf diese Weise die entwickelten Blasen aufzuhalten. So unterblieb das sonst unvermeidliche Zittern des Manometers. Noch zweckmäßiger war es, das Bad elektrisch zu heizen. Hierzu wurde die Innenwand des Badgefäßes mit Asbestpappe, welche eine gleichmäßige Bewicklung von Heizdraht hatte, belegt. Die Wärmeentwicklung ging so von allen Seiten ruhiger und gleichmäßiger vor sich, so daß das Manometer kaum beeinflußt wurde. In den Fällen, wo eine Heizung des Manometers auf 100° bis 160° nötig war, wurde Paraffinöl und Vaccumöl verwandt. Das Wärmeleitvermögen des Vaccumöls war jedoch so schlecht, daß manchmal an den Wandungen des Gefäßes eine 20° höhere Temperatur war als in der Mitte. Unter solchen Umständen rauchte das Bad an den Wandungen schon stark, während in der Mitte die erforderliche Temperatur noch nicht vorhanden war. In diesem Falle wurde der Heizdraht auf ein in das Badgefäß passendes Glasgestell gewickelt, welches so konstruiert war, daß

in der Mitte mehr Heizdraht gewickelt werden konnte als am Rande. Auf diese Weise konnte das Manometer mit Leichtigkeit auf 160° geheizt werden, ohne daß das Oel durch häßlichen Geruch bei dieser Temperatur für längere Zeit unbrauchbar wurde.

Für die Untersuchung nachfolgend beschriebener Gleichgewichte war die Temperaturmessung von großer Bedeutung und wurde daher auf dieselbe alle Sorgfalt verwandt. Die Aufgabe bestand anfänglich in der Untersuchung des Deaconprozeß, dessen Gleichgewicht sich nach Angaben von Vogel und Falkenstein bei 900°—1000° ohne Katalysator einstellen soll. Bei den ersten Versuchen wurde ein elektrisches Widerstandsthermometer benutzt, welches gestattete, dieses große Temperaturgebiet zu messen. Es hatte vor dem Quecksilberthermometer noch die Vorzüge, daß es bei den verschiedenen Temperaturen gleich genau arbeitet, keine Fadenkorrektionen benötigte und seine Lage bei der Ablesung nicht beeinflußt wurde. In der zur Widerstandsmessung benutzten Wheatstonschen Brückenschaltung wurden nur Präzisionsinstrumente benutzt. Bei den genannten Vorzügen des Platinwiderstandsthermometers tritt jedoch häufig der Uebelstand ein, daß die Zuleitungsdrähte im Thermometer beim Erwärmen Kontakte bekommen, die höchst unberechenbar und schwierig zu verhindern sind. Wie in der Dissertation von Fr. Horack beschrieben, wurde das Thermometer auch hier bei Zimmertemperatur, bei siedendem Wasser, bei siedendem Antrachinon und Schwefel und bei dem Erstarrungspunkt vom Antimon geeicht. Die Versuche ergaben folgende Zahlen:

	Temperatur	Ω	
Zimmertemperatur	18,5	26,97	
Wasser	100	34,70	
Anthrachinon	382	59,50	
Schwefel	444,5	65,32	
Antimon	630,5	78,20	?

Die Temperatur ist in Celsiusgraden und der Widerstand des Thermometers in Ohm ausgedrückt.

Bei den Versuchen mit der Essigsäure und dem Phosphorpentachlorid wurde die Temperatur aus praktischen Gründen mit Quecksilberthermometern gemessen. Dasselbe war mit einem Normalthermometer, das von der physikalischen Reichsanstalt geprüft war, verglichen und mit der nötigen Fadenkorrektion versehen. Die Temperatur wurde bei diesen Versuchen bis auf $1^1/_2{}^0$ genau gemessen.

Das Material des Apparates mußte, um dem Zwecke zu genügen, mehrfach gewechselt werden. Zuerst wurde der Apparat in einem Stück aus gewöhnlichem Glase geblasen. Als sich dann das Glasmanometer unbrauchbar erwies und die Reaktionsbirne bei 550^0 und schwachem Ueberdruck schon Formveränderungen zeigte, wurde das Manometer aus Quarz und die Reaktionsbirne aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt. Auf die Weise bekam der Apparat notwendig zwei Schliffe, welche mit Heizdraht auf über 100^0 geheizt werden mußten. Da der Ausdehnungskoeffizient eines jeden der verwandten Materialien ein anderer ist, so zersprangen die Schliffe wiederholt beim Anheizen oder wurden dabei undicht und ließen Quecksilber, das zur Abdichtung die Schliffe umgab, in den Apparat eindringen. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit war es

dabei höchst gefährlich, allzu starke Federn an den Schliffen anzulegen. Obgleich die Dissoziation der Essigsäure, deren Gleichgewicht sich fast momentan einstellte, mit dem Apparat glatt gemessen werden konnte, gaben doch viele zeitraubende und erfolglose Versuche, den Apparat bei hoher Temperatur und hohem Druck dicht zu halten, die Veranlassung, den ganzen Apparat aus Quarz herstellen zu lassen. Nach jeder Füllung wurde der Apparat mit dem Sauerstoffgebläse zugeschmolzen, so daß weder Schliff noch Hahn zur Verwendung zu kommen brauchten. Bei der Wahl dieses Materials war noch der Gedanke leitend, den Apparat für höhere Temperaturen, wie sie für den Deaconprozeß in Betracht kamen, brauchbar zu halten. Um das Quarz gegen das aus Messing hergestellte Ofenrohr zu schützen, wurde die Reaktionsbirne in Silberfolie eingewickelt. Der Apparat arbeitete ganz vorzüglich, wie die Versuche zur Bestimmung des schädlichen Raumes beweisen.

Die Beschickung des Apparates geschah auf rein manometrischem Wege, ohne Abwägung und ohne Analyse. Die einzelnen Gase wurden bis zu dem Partialdrucke, mit dem man die Reaktionskomponenten an dem Gleichgewichte teilnehmen lassen wollte, übergepumpt oder überdestilliert. Dabei wurde der Apparat mit einer Wasserstrahlpumpe, der zur Ausschaltung des Wasserdampfdruckes mehrere Trockenrohre mit Calciumchlorid und Phosphorpentaoxyd vorgelegt waren, ausgepumpt, dann mehrere Male mit einem der Versuchsgase ausgespült, sodann abgesperrt oder zugeschmolzen. Die Abweichungen, die das abgesperrte Gas beim Erwärmen gegen das Boyle-Mariottsche Gesetz zeigte, bestimmten dann die Lage des Gleichgewichts.

Die Aufgabe bestand ursprünglich darin, mit dem beschriebenen Apparat den Deaconprozeß, die Reaktion der Gleichung

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2,$$

zu messen. In dieser Gleichung verhält sich die Molekülzahl der einen Seite zu der der anderen wie vier zu fünf, und es war zu erwarten, daß mit der beschriebenen Methode das Gleichgewicht mit größerer Genauigkeit ermittelt werden konnte, als es die Methoden, die Marmier, Lews und Vogel v. Falkenstein anwandten, gestatteten. Genannte Forscher hatten bereits auf dynamischem und statischem Wege den Prozeß sehr genau gemessen; ihre Zahlen zeigen jedoch derartige Abweichungen, daß manche thermische Fragen offen blieben. Die vorliegenden Versuche gingen besonders darauf hinaus, den Deaconprozeß ohne Katalysator bei höheren Temperaturen zu messen, da sich nach den Berechnungen von Vogel v. Falkenstein[1] das Gleichgewicht bei 900—1000° ohne Katalysator einstellen soll.

Als Ausgangsmaterialien wurden Sauerstoff und Salzsäure genommen, die in geeignetem Verhältnis in den Apparat gepumpt wurden. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge gewonnen, über konz. Schwefelsäure getrocknet und durch erhitztes Palladiumasbest von etwa mitgerissenem Wasserstoff befreit. Die Salzsäure wurde durch Zersetzung von Salmiak mittelst konz. Schwefelsäure gewonnen. Nach der Füllung wurde der Quarzapparat mit der Sauerstoffflamme zugeschmolzen und erhitzt.

Wenn auch die Lösung der Aufgabe, wie nachfolgend

1. Vogel v. Falkenstein, Das Gleichgewicht des Deaconprozesses.

ausführlich beschrieben wird, an einem prinzipiellen Fehler des Apparates gescheitert ist, so lassen doch die Zahlen folgender Tabelle deutlich erkennen, daß bereits bei 366° eine Reaktion zwischen Salzsäure und Sauerstoff ohne Katalysator einsetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber noch bei 503° so klein, daß das Manometer innerhalb 16 Stunden keinen weiteren Verlauf mehr angibt, obgleich nach den Versuchen von V. v. Falkenstein der Umsatz erst zur Hälfte erfolgt sein kann. Bei 695° müßte die Reaktion, den Druckverhältnissen entsprechend, bereits über ihr Ende hinaus sein. Hier muß entweder der Apparat undicht geworden sein, oder es hat eine Nebenreaktion eingesetzt. Für letztere Möglichkeit spricht die Tatsache, daß beim Abkühlen der Anfangsdruck nicht wieder erreicht wurde.

Der Versuch wurde eingeleitet mit einem Anfangsdruck von 660,8 mm, wovon der Partialdruck der Salzsäure 586,2 Millimeter und der des Sauerstoffs 74,6 mm betrug, bei einer Anfangstemperatur von 25° C.

Dauer	Temp. abs.	Temp. gew.	Druck gemessen	Druck berech.	Druck-differenz
	298°	25°	660,8 mm Hg	660,8	0
1,33 Std.	555°	282°	1232,0 „	1233,5	1,5
1,20 „	639°	366°	1420,0 „	1431,8	11,8
5,5 „	780°	503°	1722,0 „	1748,0	26,0
5,33 „	780°	503°	1702,0 „	1748,0	46,0
2,60 „	780°	503°	1694,0 „	1748,0	54,0
16,00 „	780°	503°	1694,0 „	1748,0	54,0
1,00 „	968°	695°	1848,0 „	2151,0	303,0
24,00 „	295°	22°	521,2 „	654,2	133,0

Obgleich schon wiederholt beobachtet worden war, daß

dünne Quarzgefäße bei Temperaturen von 700°—1000° für Wasserstoff durchlässig werden, war eine ähnliche Erscheinung für Wasser-, Chlor-, Salzsäure- oder Wasserstoffmoleküle nie beobachtet worden. Die andere Möglichkeit bestand in einer eventuellen Reaktion zwischen Quarz und Wasser bei höheren Temperaturen. Als Anhydrit der Kieselsäure hatte der Quarz eine natürliche Neigung zur Wasseraufnahme, um die Hydrosäure zu bilden, Verbindungen, die in der Natur reichlich entstehen und vorkommen. Die Vermutung, daß dieser Vorgang auch bei dem angeführten Versuche mitspielte, wird durch folgende Experimente bestätigt.

Der Apparat wurde jetzt mit Wasserdampf beschickt, zugeschmolzen und erhitzt. Nachdem besonders darauf geachtet war, daß sich nirgends Wasser an nicht genügend geheizten Stellen kondensieren konnte, ergaben die Beobachtungen folgende Zahlen:

		Anfang		Ende		
	Dauer	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Abnahme des Anfangsdrucks
1.	2,33 Std.	132°	597,5	520°	1183,5	0
		132°	598,0			
2.	0,166 Std.	132°	954,0	730°	1824,0	178 mm = 18,9 %
		132°	775,2			
3.	14,45 Std.	132°	775,2	520°	1532,0	1,2 mm
		132°	774,0			
4.	14 Std.	132°	774,0	612°	1532,0	189 mm = 24,4 %
		132°	58,50			

Die Tabelle illustriert den Einfluß von Wasserdampf auf Quarz bei höheren Temperaturen. Da die Reaktionsbirne schon bei 600° stark angegriffen wurde, so war der Apparat für die Untersuchung des Deaconprozeß in oben geschildertem Sinne unbrauchbar. Nach den Versuchen war die vorher klare Reaktionsbirne weiß beschlagen. Da jedoch seine Verwendung wegen des daran befindlichen Quarzmanometers nicht zu umgehen war, so wurde die Untersuchung des Deaconprozeß aufgegeben.

Schon vor den Arbeiten über den Deaconprozeß war die Zuverlässigkeit des Apparates zur Ermittlung von chemischen Gleichgewichten an der Dissoziation der gasförmigen Essigsäure untersucht worden. Die Reaktion im Sinne der Gleichung $(CH_3COOH)_2 = 2\ CH_3COOH$ besteht in einer Verdopplung der Molekülzahl, und mußte nach der Avogadroschen Regel mit einer Verdopplung des Druckes verbunden sein. Der Verlauf der Dissoziation mußte bei einem einigermaßen empfindlichen Manometer sehr augenfällig werden. Dabei spielte sich der ganze Vorgang in einem leicht herstellbaren Temperaturgebiet von zirka 130°—300° ab. Die Dissoziation der Essigsäure sowie die des Phosphorpentachlorids war bereits von einer großen Anzahl namhafter Autoren gemessen worden; ihre Resultate wiesen jedoch für unsere Begriffe teilweise sehr erhebliche Abweichungen auf. In einer Tabelle von Naumann[1] kommen für die Essigsäure Gasdichten vor, die

1. Gibbs, On the Vapor-Densities of Acetic-Acid, Sil. Journal of 1879.

gegen die aus der thermodynamischen Gleichung von Gibbs berechneten Werte von 0,01 bis 0,26 abweichen. Diese Messungen waren eben zu einer Zeit angestellt worden, wo die Erscheinungen der gasförmigen Dissoziation in der physikalischen Chemie neu waren und zur Aufrechterhaltung der Avogadroschen Regel angenommen wurden. Es kam bei diesen Untersuchungen, wie Gibbs schreibt, mehr darauf an, durch eine möglichst große Zahl von Beobachtungen die Natur des Problems zu erkennen und sicherzustellen, als auf die einzelnen Versuche besonders große Genauigkeit zu verwenden. Cahour, Horstmann, Naumann, Binau und Troot benutzten die Methode der Dampfdichtemessung von Dumas und Hofmann; daneben waren eine Destillationsmethode und eine Methode von Gay Cassac im Gebrauch. Diese Methoden griffen enge Druck- und Temperaturgebiete heraus; die Resultate konnten daher nicht wie bei der hier angewandten Methode die Uebergänge einer kontinuierlichen Druck- und Temperaturveränderung zeigen.

Die benutzte Essigsäure wurde zur Reingewinnung aus Eisessig ausgefroren, die Kristalle abgesaugt und zwei Tage lang. über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Das so gewonnene Präparat wurde in dem bereits vorgewärmten Untersuchungsapparat bis zu einem bestimmten Druck überdestilliert. Bei dem notierten Druck wurde der Apparat dann abgesperrt und erwärmt. Der Verlauf der Temperatur wurde mit dem zugehörigen Druck graphisch eingetragen und die Temperatur so lange gesteigert, bis die Kurve gradlinig wurde und die Richtung der durch Vorversuche ermittelten Luftkurve annahm. Bei diesem Ueber-

gang war die Reaktion offenbar an ihrem Ende angelangt und damit die Dissoziation vollständig geworden. Aus der Neigung des unteren Kurvenstücks gegen die eingetragene Luftkurve konnte dann der Dissoziationsgrad α' ermittelt werden.

Für die Versuche über die Dissoziation des Phosphorpentachlorids wurden Chlor und Phosphortrichlorid als Ausgangsmaterialien genommen, da das Phosphorpentachlorid wegen seines hohen Siedepunktes (ca. 160°) bei der Füllung große Schwierigkeiten machte. Es war dabei wichtig, das Phosphortrichlorid nach dem Chlor einzufüllen, da andernfalls das später eintretende Chlor die in den Kapillaren zurückgebliebenen Phosphortrichloride mitgerissen und das Verhältnis der Komponenten verwischt hätte.

Theoretischer Teil.

Die thermischen Daten der Dissoziation der Essigsäure und der des Phosphorpentachlorids wurden aus den beobachteten Werten von Temperatur und zugehörigem Druck sowie der bei der Gasreaktion auftretenden Abweichung gegen das Boyle-Gay-Cassacsche Gesetz berechnet.

Das Massenwirkungsgesetz liefert für den Fall der gasförmigen Dissoziation, wo aus einem Molekül zwei Bruchstücke entstehen die Beziehung $K' = p'^2/p$ K' be- K' bedeutet die Dissoziationskonstante, p' den Partialdruck der dissozierten Moleküle und p denjenigen der nichtdissozierten. Dieselbe Formel nimmt in Dichten oder Dissoziationsgraden ausgedrückt, folgende Gestalt an:

$$K = \frac{4 \,.\, P \,.\, (\delta - \Delta)^2}{(2\Delta - \delta)\delta} \text{ oder } K' = \frac{P \,.\, x^2}{1 - x^2}$$

Die Formel $K' = p'^2/p$ nimmt die Gestalt $K = p_1^2/p \,.\, R \,.\, T \,.\, 760$ an, wenn man unter p_1 und p die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in Molen pro Liter versteht und den Druck auf Atmosphären als Einheit bezieht.

Versteht man unter p bei der Essigsäure den abgelesenen Druck und unter P den idealen Gasdruck, der vorhanden wäre, wenn keine Reaktion stattgefunden hätte, so

kann man die Gleichgewichtskonstanten durch p und P—p = d ausdrücken. Nach vorheriger vollständiger Dissoziation gibt d den Fortschritt der Assoziation an und drückt die Menge des assozierten Teiles aus, und kann in der Formel für p eingesetzt werden. Der restliche dissozierte Anteil beträgt dann p-d. Nach Einsetzen der Werte bekommt die abgeleitete Formel für K folgende Umformung:

$$K = \frac{p_1^2}{p \,.\, R \,.\, T \,.\, 760} = \frac{(p-d)^2}{d \,.\, R \,.\, T \,.\, 760} = \frac{[p-(P-p)]^2}{(P-p) \,.\, R \,.\, T \,.\, 760}$$

Sind die Dissoziationsprodukte nicht in äquimolekularem Verhältnis vorhanden, so hat die Formel für K folgende Gestalt:

$$K = \frac{[p_1-(P-p)] \,.\, [p_2-(P-p)]}{(P-p) \,.\, R \,.\, T \,.\, 760}$$

wenn p_1 und p_2 die Partialdrucke der dissozierten Komponenten bedeuten.

Zur Einführung in die Nernstsche Nährungsformel, die bei gasförmigen Dissoziationen weitgehend gilt, muß die Gleichgewichtskonstante in Partialdrucken ausgedrückt werden. Die Nährungsformel lautet dann:

$$\log K' = \log \frac{p_1^2}{p} = \log \frac{[p-(P-p)]^2}{P-p} =$$

$$- \frac{Q'}{4{,}571 \,.\, T} + 1{,}75 \log T + \Sigma \nu C.$$

Die Berechnung der Wärmetönung der beiden Reaktionen erfolgt nach der van't Hoffschen Gleichung der Reaktionsisochore

$$Q = -RT^2 \cdot \frac{d\ln K}{dT}$$

welche in ihrer integrierten Form

$$Q = -\frac{4{,}571 \cdot (\log K_2 - \log K_1) T_2 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \text{ cal.}$$

lautet und in gewöhnlichen Logarithmen ausgedrückt zur Berechnung sich gut eignet.

Versteht man unter dem Dissoziationsgrad das Verhältnis des dissoziierten Teiles zur Gesamtmenge, so bekommt α für den vorliegenden Fall die Form

$$\alpha = \frac{p + d}{d + d} = \frac{p - (P - p)}{p + (P - p)} = \frac{2p - P}{P},$$

wenn p_1 d und P dieselben Bezeichnungen sind, die bei der Entwicklung der Gleichgewichtskonstante gegeben wurden.

Gleichgewichtsberechnung.

Mit Hilfe der oben abgeleiteten Formeln wurden nachfolgende Tabellen, drei über die Dissoziation der Essigsäure und drei über die Dissoziation des Phosphorpentachlorids, berechnet. Aus einer großen Zahl von Versuchen wurden sie wegen ihrer guten Uebereinstimmung herausgegriffen. Die erste Kolumne enthält die Temperaturen in gewöhnlicher und absoluter Zählung. Bei der Wahl der Temperaturen mußte man einerseits versuchen, bis zu möglichst vollständiger Dissoziation zu gelangen, um die bei tieferen Temperaturen auftretende Abweichung = d

sicher zu ermitteln; andererseits mußte man bei der unteren Grenze in genügendem Abstand von dem Sättigungspunkte bleiben, um komplizierten Kondensationserscheinungen vorzubeugen[1]. Besonders war hierauf bei der Essigsäure zu achten, da sonst hier bei Glasgefäßen in der Nähe des Sättigungspunktes so starke Oberflächenkondensationen eintreten, daß sie merkliche Fehler in der Messung ergeben.

Die in der zweiten Kolumne angeführten absoluten Drucke sind in mmHg. ausgedrückt und bei den verschiedenen Füllungen so gewählt, daß sie ein anschauliches Bild von dem Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad liefern.

Die in den vierten Kolumnen angeführten logK werden sowohl bei der Essigsäure als beim Phosphorpentachlorid mit zunehmender Temperatur kleiner und entsprechend werden die Dissoziationsgrade größer. Die Wärmetönungen sind daher negativ; die Reaktionen verlaufen unter Wärmeaufnahme.

Die Wärmetönungen zeigen bei beiden Beispielen eine ausgezeichnete Uebereinstimmung, wenn man bedenkt, daß bei der Berechnung noch diejenigen Werte herangezogen sind, wo die Dissoziation praktisch bereits vollständig war.

Bei der Essigsäure wurde für die Wärmetönung ein mittlerer Wert von 15 572 Cal. ermittelt, der mit demjenigen von Ramsay und Yonny von 15 220 Cal. und dem aus den letzten Versuchen von Drucker u. Ullmann abgeleiteten Wert von 15 079 Cal. glänzend übereinstimmt. Selbst die Ab-

---

1. Drucker und Ullmann, Oberflächenwirkung des Glases bei Dampfdichtemessungen. Zeitschrift für physikalische Chemie 1910, Band 74.

weichung gegen 16 090 Cal., den Wert für U, den Gibbs seinen Rechnungen zugrunde legt, ist nicht groß.

Für die Wärmetönung des Phosphorpentachlorids wurde ein mittlerer Wert von 20 927 Cal. abgeleitet, der von dem bei Gibbs zitierten Wert von 24 900 um fast 4000 Cal. abweicht.

Mit Hülfe des zweiten Wärmesatzes konnte für die Dissoziation der Essigsäure folgende thermodynamische Gleichung aufgestellt werden:

$$\log \frac{p_1 RT}{p_2^2} = \frac{3406}{T} - 9{,}54 = \log K.$$

Diese Gleichung wurde zur Berechnung der Dissoziationsgrade benutzt. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist im allgemeinen eine vorzügliche. Entsprechend wurde für die Dissoziation des Phosphorpentachlorids die Gleichung

$$\log \frac{p_1 \cdot RT}{p_2 \cdot p_3} = \frac{4564}{T} - 9{,}858 = \log K$$

aufgestellt. Die Dissoziationsgrade weichen von den beobachteten Werten teilweise etwas mehr ab, als es in den Tabellen über die Essigsäure der Fall ist. Die Fehler werden durch die Schwierigkeit, den Apparat mit Chlor und Phosphortrichlorid zu füllen, erklärt, wobei leicht das Verhältnis der Komponenten verschoben werden konnte.

Um die Uebereinstimmung der Versuche mit dem Nernstschen Wärmetheorem zu prüfen, müssen in den aufgestellten thermodynamischen Gleichungen die Gleichgewichtskonstanten in Partialdrucke umgerechnet und die Wärmetönung bei

konstantem Druck eingeführt werden. Für die Essigsäure bekommt die Gleichung dann folgende Gestalt. Aus

$$\log \frac{p \,.\, R \,.\, T}{p_2^2} = \frac{3406}{T} - 9{,}54 \quad \text{wird}$$

$$\log \frac{p_1}{p_2^2} = \frac{4{,}571 \,.\, 3406 + RT}{4{,}571 \,.\, T} - \frac{1{,}985}{4{,}571} - 9{,}54 - \log RT.$$

Nach Einführung der beobachteten Temperaturen und Ausrechnung bekommt die Gleichung die Form:

$$\log \frac{p_1}{p_2^2} = \frac{16480}{4{,}571\,T} - 11{,}05\,,$$

die der von Gibbs aufgestellten Gleichung

$$\log \frac{p_1}{p_2^2} = \frac{16090}{4{,}571 \,.\, T} - 10{,}747$$

gut entspricht.

In dieser Form ist die Gleichung auf das Wärmetheorem anwendbar. Hier gilt für homogene Gasphasen die Nährungnsformel

$$\log K' = - \frac{Q'}{4{,}571 \,.\, T} + 1{,}75 \log T + \Sigma \,.\, \nu \,.\, C.$$

Nach Umrechnung der Partialdrucke in Atmosphären ergibt die Integrationskonstante für 500, den Wert

$$\Sigma \,.\, \nu \,.\, C = - 11{,}05 + 1{,}75 \,.\, \log 500 + \log 760$$
$$\Sigma \,.\, \nu \,.\, C = 3{,}44$$

Ganz entsprechende Umrechnungen müssen mit der Glei-

chung für die Dissoziation des Phosphorpentachlorids angestellt werden. Nach Einführung der Partialdrucke in die Gleichgewichtskonstante und der Wärmetönung bei konstantem Druck bekommt die Gleichung

$$\log \frac{p \,.\, RT}{p_2 \cdot p_3} = \frac{4564}{T} - 9{,}858$$

folgende Form:

$$\log \frac{p_1}{p_2 \cdot p_3} = \frac{4{,}571 \,.\, 4564 + RT}{4{,}571 \,.\, T} - \frac{1{,}985}{4{,}571} - 9{,}858 - \log RT$$

Rechnet man die einzelnen Ausdrücke nach Einführung der beobachteten Temperatur aus, so nimmt die Gleichung folgende einfache Gestalt an

$$\log \frac{p_1}{p_2 \cdot p_3} = \frac{21798}{4{,}571 \,.\, T} - 11{,}50\,;$$

bei Gibbs ist für dieselbe Reaktion die Gleichung

$$\log \frac{p_1}{p_2 \cdot p_3} = \frac{24900}{4{,}571\,T} - 13{,}751$$

aufgestellt. Wie bei der Ableitung der Integrationskonstante der Dissoziation der Essigsäure ist hier ebenfalls $\Sigma \,.\, \nu\, C = -11{,}50 + 1{,}75 \log T + \log 760$. Für $T = 500^0$ ergibt die Rechnung $\Sigma \,.\, \nu\, C = -3{,}89$.

In den vielen Versuchen über Essigsäure, die seit den Arbeiten von Gibbs ausgeführt worden sind, hat der aus der Berechnung für $\Sigma \,.\, \nu\, C$ ergebene Wert verhältnißmäßig unbedeutende Veränderungen erfahren. Brill berechnet aus

den bei Gibbs zitierten Daten für $\Sigma . \nu . C$ die Werte 3,12 u. 3,71. In diesen Grenzen liegen sämtliche nachher berechneten Werte aus neueren Versuchen.

Beim Phosphorpentachlorid, das nicht so leicht rein herzustellen ist und dessen abnorm hohe Dampfdichte leicht Fehler verursacht, weichen die Werte für $\Sigma . \nu . C$ mehr ab. Brill[1] berechnet aus den Zahlen von Gibbs den Wert 5,8. In dem aus vorliegenden Versuchen berechneten Wert von 3,89 sieht man deutlich, wie sich im Sinne des Wärmetheosems der Wert für $\Sigma . \nu .$ immer mehr der 3 nähert.

1. Brill, Berechnung von Dampfdichten dissoziier. Substanzen. Zeitschrift für phys. Chemie 1907, Band 57.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit bestehen in folgendem:

1. Die Untersuchungsmethode mit dem Ladenburg-Lehmann-Manometer wurde in einigen Punkten verbessert und besonders die Vorzüge des Quarzmanometers studiert.

2. Es wurden einige Beobachtungen über die kinetischen Verhältnisse des Deaconprozeß gemacht.

3. Es wurde der Einfluß des Wassers auf Quarz bei höheren Temperaturen erkannt, der Quarzgefäße für die Untersuchung von Gleichgewichten mit der Reaktionskomponente Wasser unbrauchbar macht.

4. Die Dissoziation der Essigsäure wurde kontinuierlich mit verschiedenen Füllungen bis zur praktisch vollständigen Dissoziation gemessen. Die beobachteten Werte für den Dissoziationsgrad sowie für die Wärmetönung zeigen eine gute Uebereinstimmung untereinander sowie mit den von der Theorie zu erwartenden Zahlen.

5. Ebenso wurde im Quarzgefäß die Dissoziation des Phosphorpentachlorids gemessen. Auch hier zeigen die beobachteten Werte verhältnismäßig gute Uebereinstimmung untereinander; ebenso sind sie im Einklang mit der Theorie.

	Temperatur gew.	Temperatur abs.	abs. Druck in mm Hg	Abweichung - d	log. K.
				I. Tabelle zur Diss.	
1	140°	413°	409,8	49	0,70785—2
2	185°	458°	495,0	15	0,99072—3
3	220°	493°	544,8	5	0,44360—3
4	260°	533°	590,4	3	0,18667—3
				II. Tabelle zur Diss.	
1	150°	423°	919,5	142,5	0,39848—2
2	200°	473°	1147,6	40,0	0,70434—3
3	306°	579°	1451,8	2,0	0,25733—4
				III. Tabelle zur Diss.	
1	160°	433°	1198	163	0,33504—2
2	212°	485°	1482	42	0,50851—3
3	305°	578°	1814	2,4	0,11641—4
				I. Tabelle zur Diss.	
1	192°	462°	762,8	464,0	0,91668—1
2	361°	534°	1241,4	177,5	0,44032—2
3	283°	556°	1370,1	107,4	0,09091—2
4	340°	613°	1625,4	20,5	0,96885—4
				II. Tabelle zur Diss.	
1	166°	439°	1319,4	1029,3	0,47643
2	222°	495°	1779,0	924	0,36153—1
3	358°	631°	3376,0	67	0,13861—3
				III. Tabelle zur Diss.	
1	170°	443°	623,2	418,4	0,23708
2	212°	485°	814,7	324,0	0,34557—1
3	301°	574°	1358,6	59,6	0,87359—3
4	350°	623°	1449,0	15,8	0,19966—3

Diss. Grad = α beobachtet	Diss. Grad = α berechnet	Wärmetönung = U.
der Essigsäure		
0,7864	0,7855	
0,9411	0,9412	14711 cal. zwischen 1 u. 2
0,9847	0,9843	14985 „ „ 1 u. 3
0,9898	0,9945	
der Essigsäure		
0,7326	0,7326	
0,8906	0,9386	14790 cal. zwischen 1 u. 2
1,0000	9,9966	
der Essigsäure		
0,7605	0,7644	
0,9449	0,9453	15257 cal. zwischen 1 u. 2
0,9998	0,9956	17502 „ „ 2 u. 3
des Phosphorpentachlorids		
0,2143	0,2177	
0,7402	0,6985	20773 cal. zwischen 1. u 2
0,8497	0,8185	20827 „ „ 1 u. 3
0,9820	0,9609	
des Phosphorpentachlorids		
0,0480	0,1113	
0,4090	0,4200	19773 cal. zwischen 1 u. 2
0,9784	0,9466	20050 „ „ 1 u. 3
des Phosphorpentachlorids		
0,1304	0,1127	
0,3817	0,4100	20825 cal. zwischen 1 u. 2
0,9041	0,8963	20485 „ „ 1 u. 3
0,9766	0,9770	21282 „ „ 1 u. 4